

DERWENT-ACC-NO: 2004-025488

DERWENT-WEEK: 200550

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermosetting epoxy resin composition, for printed wiring boards, comprises alkoxy-containing silane-modified epoxy resin, epoxy resin hardener and silanol condensation promoter

PATENT-ASSIGNEE: TAIYO INK SEIZO KK[TAIYN]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0223535 (July 24, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2003037368 A	February 7, 2003	N/A	010	H05K 003/46

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
<u>JP2003037368A</u>	N/A	<u>2001JP-0223535</u>	July 24, 2001

INT-CL (IPC): C08G059/14, C08G059/30 , H05K003/46

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003037368A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The thermosetting epoxy resin composition comprises an alkoxy-containing silane-modified epoxy resin (A), epoxy resin hardener (B) and silanol condensation promoter (C). The silane modified epoxy resin (A) is obtained by reacting polyfunctional epoxy resin having secondary hydroxyl group (in mass part) (1) and alkoxy silane partial condensate (0.1-0.5).

DETAILED DESCRIPTION - The thermosetting epoxy resin composition comprises an alkoxy-containing silane-modified epoxy resin (A), epoxy resin hardener (B) and a silanol condensation promoter (C). The alkoxy-containing silane-modified epoxy resin (A) is obtained by carrying out a dealcoholization condensing reaction of polyfunctional epoxy resin (a) (in mass parts) having secondary hydroxyl group (1) and alkoxy silane partial condensate (b) (0.1-0.5) in the absence of a solvent.

INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

- (1) manufacture of multilayer printed wiring board; and
- (2) multilayer printed board.

USE - Multilayer printed wiring board (claimed).

ADVANTAGE - The thermosetting epoxy resin composition forms a cured coating film having excellent heat resistance, crack resistance, electrical insulation and adhesion with a conductor layer. The multilayer printed wiring board comprising an insulation resin layer has excellent peeling strength and solder dip resistance. The multilayer printed wiring board is suitable for manufacture of difficult thin line pattern.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the result of measurement dynamic storage elastic modulus of a hardening film containing thermosetting epoxy resin composition. (Drawing includes non-English language text).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: THERMOSETTING EPOXY RESIN COMPOSITION PRINT WIRE BOARD COMPRISE

ALKOXY CONTAIN SILANE MODIFIED EPOXY RESIN EPOXY RESIN
HARDEN
SILANOL CONDENSATION PROMOTE

DERWENT-CLASS: A85 L03 V04

CPI-CODES: A05-A01B1; A08-D01; A12-E07; L03-H04E8;

EPI-CODES: V04-R05A;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

2004 ; H0328 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ; M9999 M2200 ; M9999 M2777

Polymer Index [1.2]

2004 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q7454 Q7330 ; B9999 B4682 B4568 ; B9999
B3849*R B3838 B3747 ; B9999 B3270 B3190 ; B9999 B5301 B5298 B5276

Polymer Index [1.3]

2004 ; Si 4A ; H0157

Polymer Index [1.4]

2004 ; H0226

Polymer Index [1.5]

2004 ; D01 D11 D10 D50 F87 ; A999 A157*R ; A999 A771

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2005-149020

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2005-398029

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-37368

(P2003-37368A)

(43)公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	T 4 J 0 3 6 B 5 E 3 4 6
C 0 8 G 59/14 59/30		C 0 8 G 59/14 59/30	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-223535(P2001-223535)

(22)出願日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(71)出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72)発明者 太田 尚子

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72)発明者 木村 紀雄

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(74)代理人 100097135

弁理士 ▲吉▼田 繁喜

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プリント配線板用熱硬化性エポキシ樹脂組成物、これを用いて作製した多層プリント配線板及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐熱性、クラック耐性、電気絶縁性、導体層との密着性に優れた硬化塗膜を形成できるプリント配線板用熱硬化性エポキシ樹脂組成物、これを用いて絶縁樹脂層を形成したビルドアップ多層プリント配線板及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、(A)アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂、(B)エポキシ樹脂硬化剤、及び(C)シラノール縮合促進剤を含有し、好ましくは硬化物のガラス転移点が150℃以上、貯蔵弾性率の比E' (室温20℃)/E' (230℃)が2.0以下を示す。多層プリント配線板の製造においては、前記組成物を内層回路基板上に塗布し、加熱硬化させ、1段目シラノール縮合反応、2段目エポキシ硬化反応の2段階熱硬化を経て絶縁層を形成し、回路層間を電氣的に接続するための接続用の穴を開け、次いで絶縁層表面を粗化し、その上に導体層を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 2級水酸基を有する多官能エポキシ樹脂1質量部に対し、(b) アルコキシシラン部分縮合物0.1～0.5質量部(シリカ換算質量)を、無溶剤下で脱アルコール縮合反応せしめて得られるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂、(B) エポキシ樹脂硬化剤、及び(C) シラノール縮合促進剤を含有することを特徴とするビルドアッププリント配線板用熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 (1) 請求項1に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を、パターン加工された内層回路基板上に塗布し、加熱硬化させ、1段目シラノール縮合反応、2段目エポキシ硬化反応の2段階熱硬化を経て絶縁層を形成する工程、(2) 回路層間を電気的に接続するための接続用穴開け工程、及び(3) 絶縁層表面を粗化し、その上に導体層を形成する工程を含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項3】 請求項2に記載の方法により作製した多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、クラック耐性、電気絶縁特性並びに導体層との密着強度を同時に満足する絶縁樹脂層を形成できるビルドアッププリント配線板用熱硬化性エポキシ樹脂組成物、及びこれを用いたビルドアップ多層プリント配線板、より詳しくは、内層導体回路上に絶縁層と導体層とを交互に積層することにより形成され、高密度化に対応できるビルドアップ多層プリント配線板並びにその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、情報・通信機器の軽薄短小化の強い要求に伴い、プリント配線板においては高密度実装の要請が一段と高まってきている。このような高密度実装に対応する方法の一つとして、ビルドアップ多層プリント配線板が注目されている。ビルドアップ多層プリント配線板は、導体層と絶縁樹脂層を交互に積層することにより製造される多層プリント配線板であり、近年多くの方式が提案され、絶縁樹脂層に関する提案も多くなされている。

【0003】ビルドアップ方式の多層プリント配線板の製造方法においては、まず、内層導体回路上にエポキシ樹脂やポリイミド樹脂などの絶縁樹脂層を形成する。絶縁樹脂層の形成方法としては、スクリーン印刷法、ロールコーティング法、樹脂フィルムによるラミネート法などが挙げられる。さらに最近では、銅箔上に予め樹脂組成物を塗布し半硬化状態にした樹脂付きの銅箔を用いてビルドアップする多層プリント配線板も採用されてきている。絶縁樹脂層形成後、導体層間を導通するため所定の箇所にドリルやレーザーでバイアホールを形成し、酸

化剤で絶縁樹脂層表面及びバイアホール内を粗化後、無電解銅めっきを施し、アディティブ法又はサブトラクティブ法で回路を形成する工程を必要だけ繰り返す。

【0004】ここで用いられる絶縁樹脂層に対しては、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、導体層との密着性等の諸特性が求められる。一般に、絶縁樹脂層としては、感光性絶縁樹脂や熱硬化性絶縁樹脂などが用いられているが、感光性絶縁樹脂の場合には感光性を付与するための分子構造を導入しなければならないため不利であり、使用することができる樹脂の選択の幅が狭いという難点がある。そのため、ビルドアップ用層間絶縁材料に関しては、熱硬化性絶縁樹脂が好ましいといえる。

【0005】熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂や高耐熱性のポリイミド樹脂などが用いられているものの、ポリイミド樹脂は高価なため、エポキシ樹脂が多用されている。ビルドアップ用熱硬化性樹脂は、一般にエポキシ樹脂中に硬化剤及び無機フィラーを分散した熱硬化性組成物であり、耐熱性、耐薬品性等に優れている。しかし、このように無機フィラーを分散した樹脂組成物では、フィラーの粒径や2次凝集により粗化形状が安定しないため、絶縁樹脂層上の導体密着強度が充分でなく、さらにガラス転移点前後の弾性率変化が大きいこと、冷熱サイクルによりクラックを生じるなどの問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のような従来の技術的課題を解決すべくなされたものであり、耐熱性、クラック耐性、電気絶縁性、導体層との密着性に優れる硬化塗膜を形成でき、従ってビルドアップ多層プリント配線板の絶縁樹脂層の形成に適する熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することを目的としている。さらに本発明の目的は、このような熱硬化性エポキシ樹脂組成物を用いて絶縁樹脂層を形成したビルドアップ多層プリント配線板及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明によれば、(A) (a) 2級水酸基を有する多官能エポキシ樹脂1質量部に対し、(b) アルコキシシラン部分縮合物0.1～0.5質量部(シリカ換算質量)を、無溶剤下で脱アルコール縮合反応せしめて得られるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂、(B) エポキシ樹脂硬化剤、及び(C) シラノール縮合促進剤を含有することを特徴とするビルドアッププリント配線板用熱硬化性エポキシ樹脂組成物が提供される。好適な態様においては、前記2級水酸基を有する多官能エポキシ樹脂(a)は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、好ましくは(a-1)液状ビスフェノール型エポキシ樹脂及び(a-2)固形ビスフェノール型エポキシ樹脂の混合物であり、また、エポキシ樹脂硬化剤(B)としては、

フェノール性水酸基を有する硬化剤及び硬化触媒からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。また、前記シラノール縮合促進剤(C)としては、有機錫及び有機酸錫よりなる群から選ばれる少なくとも1種が好適に用いられる。

【0008】本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物の特に好適な態様は、その硬化物特性で表わすと、硬化物のガラス転移点が150℃以上であり、貯蔵弾性率の比 $E' (室温20℃) / E' (230℃)$ が20以下を示す熱硬化性エポキシ樹脂組成物である。なお、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、平均粒子径が好ましくは5μm以下の無機又は有機充填剤を含むこともできるが、その含有量は組成物全体の30質量%以下であることが好ましい。

【0009】さらに本発明によると、前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物を用いて絶縁樹脂層を形成した多層プリント配線板も提供される。本発明の多層プリント配線板の製造方法は、前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物を、パターン加工された内層回路基板上に塗布し、加熱硬化させ、1段目シラノール縮合反応、2段目エポキシ硬化反応の2段階熱硬化を経て絶縁層を形成する工程、(2) 回路層間を電気的に接続するための接続用穴開け工程、及び(3) 絶縁層表面を粗化し、その上に導体層を形成する工程を含むことを特徴としている。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に係る熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、(A) (a) 2級水酸基を有する多官能エポキシ樹脂、好ましくはエポキシ当量が200~400 g/e qのビスフェノール型エポキシ樹脂1質量部に對し、(b) アルコキシシラン部分縮合物を0.1~0.5質量部(シリカ換算質量)を、無溶剤下で脱アルコール縮合反応せしめて得られるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂と、(B) エポキシ樹脂硬化剤を含有する組成物に、(C) シラノール縮合促進剤を配合し、必然的にシラノール縮合反応(約80~120℃)とエポキシ硬化反応(約130~200℃)の2段階熱硬化反応が生起するように構成したことを特徴としており、このように熱硬化が2段階で進行するようにしたことにより、ガラス転移点が高く、好ましくは150℃以上であり、かつ貯蔵弾性率の温度変化が小さく、また、はんだ耐熱性や導体層との密着強度に優れた硬化物が得られるものである。その結果、本発明に係る熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、ビルドアップ多層プリント配線板の層間絶縁層として有利に使用できる。

【0011】以下、このことを図面を参照しながら説明する。図1は、本発明に従って、(A) アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(荒川化学工業(株)製、HBEP-28)、(B) エポキシ樹脂硬化剤としてイミダゾール系エポキシ樹脂硬化剤(四国化成工業(株)製、2MZ-A)、(C) シラノール縮合促進剤として

オクチル酸錫を含有する熱硬化性エポキシ樹脂組成物の一例から作製した硬化フィルムについて、後述する試験方法と同様にして動的貯蔵弾性率を測定した試験結果のグラフを示しており、一方、図2は(C) シラノール縮合促進剤を配合しない以外は全く同一組成の熱硬化性エポキシ樹脂組成物から作製した硬化フィルムについての動的貯蔵弾性率測定結果のグラフを示している。

【0012】図1と図2を対比すれば明らかなように、得られる硬化物のガラス転移点($\tan \delta$ を示す曲線のピークで示される)は、シラノール縮合促進剤を配合しなかった場合に150℃未満であったものが、シラノール縮合促進剤の配合により180℃付近にまで上昇している。また、貯蔵弾性率の比 $E' (室温20℃) / E' (230℃)$ は、約11.8から約9.5に減少すること、即ち貯蔵弾性率の温度変化が小さくなることがわかる。このため、冷熱サイクル時のクラック耐性に優れたものとなる。図2の場合の硬化物のように、ガラス転移点が150℃未満である場合には、冷熱衝撃試験温度-55℃~150℃の間にガラス転移点が存在し、ガラス転移点前後の物性が大きく変化することにより、熱応力が生じ、クラックや剥がれの原因となる。また、貯蔵弾性率の比 $E' (20℃) / E' (230℃)$ が20を超える場合、ガラス転移点以上の高温域での力学的特性が大幅に低下するため、プリント配線基板に部分的な圧力をかけた場合に変形のおそれがある。

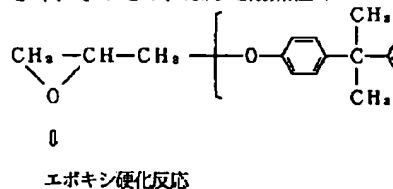
【0013】また、本発明の他の特徴は、エポキシ当量200~400 g/e qを有するビスフェノール型エポキシ樹脂、好ましくは液状ビスフェノール型エポキシ樹脂と固形ビスフェノール型エポキシ樹脂の混合物を用い、これにアルコキシシラン部分縮合物を無溶剤下で脱アルコール縮合反応せしめて得られるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂を用いていることにある。その結果、取り扱い性に優れ、また、溶剤を用いることなしに、脱アルコール縮合反応により熱硬化性エポキシ樹脂組成物を構成できるため、フィラーの分散性がよく、それによつてガラス転移点前後の弾性率の変化が少なく、クラック耐性に優れた硬化物が得られる。

【0014】以下、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物の各構成成分について詳細に説明する。まず、本発明で用いるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂

(A) は、例えば下記化学式で示されるように、2級水酸基を有する多官能エポキシ樹脂(a)、好ましくはエポキシ当量が200~400 g/e qのビスフェノール型エポキシ樹脂の2級水酸基に、ゾルーゲル法により部分的に又は全体的にアルコキシシラン部分縮合物(b)(シリカ前駆体)を結合させて化学修飾したものであり、それ自体シリカ硬化反応(自己縮合-シラノール縮合)すると共に、残存しているエポキシ基はそれ自体エポキシ硬化反応する。すなわち、加熱によってシラノール縮合反応(約80~120℃)とエポキシ硬化反応

5

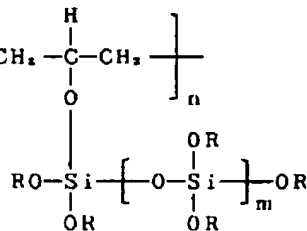
(約130~180℃)の2段階で熱硬化反応が生じ、この熱硬化反応によって得られる硬化物中にはシリカが存在するため、ガラス転移点が高く、また貯蔵弾性率の温度変化が小さく、そのため、はんだ耐熱性やPC*



6

*T耐性、冷熱サイクル耐性に優れた硬化物が得られると共に、ボイドやクラックなどを生じることもない。

【化1】



シリノール縮合反応

【0015】前記アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)の合成に用いられるエポキシ樹脂としては、2級水酸基を有する多官能エポキシ樹脂(a)であればよいが、ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。以下においては、代表的なビスフェノール型エポキシ樹脂を基に説明する。ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、公知慣用の各種エポキシ樹脂、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などが用いられるが、より好ましいものとしては、汎用性があり、低価格なビスフェノールA型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0016】前記エポキシ樹脂(a)は、200~400g/e qのエポキシ当量を有することが好ましい。エポキシ当量が200g/e q未満の場合には、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)の合成の際に未反応のアルコキシシラン部分縮合物(b)が多く残存し、塗膜が不透明化するので好ましくない。一方、400g/e qを超える場合には、反応途中でゲル化する傾向が高くなるので好ましくない。

【0017】このようなエポキシ樹脂(a)は、所定のエポキシ当量に調整して無溶剤下でアルコキシシラン部分縮合物と縮合反応せしめるために、好ましくは液状ビスフェノール型エポキシ樹脂(a-1)と固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(a-2)の混合物を用いる。その配合割合(質量比)は、所定のエポキシ当量となるように決定されるが、(a-1)/(a-2)が0.1~1.0の範囲内になるようにすることが好ましく、より好ましくは0.2~0.8の範囲である。(a-1)/(a-2)が0.1未満の場合には、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)の合成の際に未反応のアルコキシシラン部分縮合物(b)が多く残存するため、また硬化塗膜の耐熱性も悪くなるので好ましくない。一方、1.0を超える場合には、反応途中でゲル化する傾向が高くなるので好ましくない。

【0018】前記アルコキシ基含有シラン変性エポキシ※50

※樹脂(A)の合成に用いられるアルコキシシラン部分縮合物(b)としては、例えば一般式(1): $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ (式中、nは0又は1の整数を表わす。R¹は炭素数1~8のアルキル基又はアリール基を表わし、それぞれ同一でも異なってもよい。また、R²は炭素数1又は2のアルキル基を表わし、それぞれ同一でも異なってもよい。)で表わされるアルコキシシラン化合物を部分的に加水分解、縮合して得られるオリゴマーが挙げられる。具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等の縮合物が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。これらの中でも、耐熱性、厚膜化の面から3官能アルコキシシランがより好ましい。

【0019】アルコキシシラン部分縮合物(b)の1分子当たりのケイ素原子の平均個数は、2~8程度が適当である。平均個数が8を超えた場合、ビスフェノール型エポキシ樹脂(a)に対する溶解性が悪くなり、ビスフェノール型エポキシ樹脂(a)との反応性が悪くなる傾向がある。一方、平均個数が2未満の場合、反応中に副生アルコールと共にアルコキシシランが排出され易くなるので好ましくない。

【0020】アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)は、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂(a)と前記アルコキシシラン部分縮合物(b)との脱アルコール縮合反応により得られる。ビスフェノール型エポキシ樹脂(a)とアルコキシシラン部分縮合物(b)の配合割合は、ビスフェノール型エポキシ樹脂(a)1質量部当たり、アルコキシシラン部分縮合物(b)0.1~0.5質量部(シリカ換算質量)が適当であり、好ましくは0.13~0.4質量部である。ここで、アルコキ

シラン部分縮合物 (b) のシリカ換算質量とは、アルコキシラン部分縮合物 (b) がゾル-ゲル硬化反応し、一般式 (2) ; $R_nSiO_{(4-n)/2}$ (式中の各記号の意味は一般式 (1) と同じ) で表わされるシリカとなった時の質量であり、アルコキシシラン部分縮合物 (b) に過剰の水を加え、120℃で加熱して生成するシリカの質量割合を求めることにより算出できる。

【0021】アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) の合成においては、まず、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂 (a) 及びアルコキシシラン部分縮合物 (b) の混合物を加熱し、生成するアルコールを留去しながら脱アルコール縮合反応を行なう。反応温度は約50~150℃、好ましくは70~110℃であり、全反応時間は2~15時間程度である。また、上記脱アルコール縮合反応には、有機金属触媒など、公知慣用のエステル交換触媒を用いることができる。上記脱アルコール縮合反応は、アルコキシシラン部分縮合物 (b) の自己縮合を防止するために、無水条件下で行なうことが好ましい。なお、脱アルコール縮合反応は、無溶剤下で行なう。こうして得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) のエポキシ当量は、230~500 g/e qであり、好適には240~400 g/e qである。

【0022】本発明では、前記アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) に、エポキシ樹脂硬化剤 (B) 及びシラノール縮合促進剤 (C) を配合することで、多層プリント配線板、特にビルドアップ方式の多層プリント配線板の絶縁樹脂層の形成に最適な熱硬化性エポキシ樹脂組成物が得られる。エポキシ樹脂硬化剤 (B) としては、アミン系、グアニジン系、イミダゾール系、フェノール系硬化剤又はこれらのエポキシアダクトなど、従来公知のものは全て使用できる。これらは単独あるいは数種類を混合して使用することができる。エポキシ樹脂硬化剤 (B) は、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) 中に含まれるエポキシ基1当量に対し、エポキシ樹脂硬化剤 (B) 中に含まれる活性水素を有する基が0.2~1.5当量となるように配合することが適当である。

【0023】なお、本発明では、エポキシ樹脂硬化剤 (B) に加え、公知慣用の硬化触媒もしくは硬化反応促進剤を用いることもできる。硬化触媒もしくは硬化反応促進剤としては、例えば、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス (ジメチルアミノメチル) フェノールなどの三級アミン類；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール類；トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィンなどの有機ホ

スフィン類；テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロン塩などが挙げられる。これらは単独あるいは数種類を混合して使用することができる。

【0024】前記シラノール縮合促進剤 (C) としては、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫 (例：旭電化工業 (株) 製OT-1、堺化学工業 (株) 製TN-22等) や、オクチル酸錫、オクテン酸錫等の有機酸錫 (例：城北化学 (株) 製KCS-405T等) などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0025】これらシラノール縮合促進剤 (C) は、熱硬化性エポキシ樹脂組成物のアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A) 100質量部に対し1~5質量部の割合で添加することが適当である。シラノール縮合促進剤の配合割合が上記範囲よりも少ないと、シラノール縮合反応が遅く、また反応時に生成するメタノールによる気泡が残留し易くなるので好ましくない。一方、シラノール縮合促進剤の配合割合が上記範囲よりも多くなると、未反応のシラノール縮合促進剤が多く残留し、硬化塗膜の機械的物性を低下させるので好ましくない。

【0026】なお、本発明では、前記アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (A)、エポキシ樹脂硬化剤 (B) 及びシラノール縮合促進剤 (C) に加え、慣用公知のエポキシ樹脂を併用することもできる。慣用公知のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (例：ジャパンエポキシレジン (株) 製エピコート828、大日本インキ化学工業 (株) 製エピクロン1050)、ビスフェノールA型ノボラックエポキシ樹脂 (例：ジャパンエポキシレジン (株) 製エピコート157S70)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (例：大日本インキ化学工業 (株) 製エピクロン830、東都化成 (株) 製YDF-2001)、ビスフェノールS型エポキシ樹脂 (例：大日本インキ化学工業 (株) 製エピクロンEXA-1514)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (例：ジャパンエポキシレジン (株) 製エピコート152、154)、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (例：大日本インキ化学工業 (株) 製エピクロンN-660、N-673、N-695)、ビフェニル型エポキシ樹脂 (例：ジャパンエポキシレジン (株) 製エピコートYX-4000)、ナフタレン型エポキシ樹脂 (例：大日本インキ化学工業 (株) 製HP-4032)、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 (例：大日本インキ化学工業 (株) 製HP-7200)、N-グリシジル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂 (例：日本曹達 (株) 製BF-1000、出光石油化学 (株) 製Poly bd R-45EPI、東都化

成(株)製YR-450、ダイセル化学工業(株)製エポリッドPB-3600、PB-4700など)、前記エポキシ樹脂に臭素やリン化合物を付加した物など公知のエポキシ樹脂が使用できるが、これらに限定されるものではなく、また数種類を同時に用いても差し支えない。

【0027】こうして得られた熱硬化性エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、平均粒子径が好ましくは5 μ m以下の無機又は有機充填剤を含むこともでき、その含有量は組成物全体の30質量%以下であることが好ましい。平均粒子径が5 μ m以下の無機又は有機充填剤の添加により、レーザー穴開け性に優れた熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物を得ることができる。無機又は有機充填剤の平均粒子径が5 μ mを超える場合、形成された絶縁樹脂層の粗化処理による粗化形状が安定し難いので好ましくない。また、無機又は有機充填剤の含有量が組成物全体の30質量%を超えると、CO₂レーザー等による穴開け加工で形成される小径ビア形状が悪くなり、めっきの付き廻り性が悪く接続信頼性に問題が生じ、またレーザー加工速度を落とすなど生産性の点からも好ましくない。

【0028】無機充填剤としては、例えば硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、球状シリカ、無定形シリカ、タルク、クレイ、雲母粉などを用いることができる。また、有機充填剤としては、シリコンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素パウダー、ウレタンパウダーや、予め硬化したエポキシ樹脂の粉体、架橋アクリルポリマー微粒子、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、尿素樹脂やこれらのアルキルエーテル化樹脂などのアミノ樹脂を熱硬化させた後微粉砕したものなどが挙げられる。無機又は有機充填剤は、上記のものに限定されるものではなく、また数種類を同時に用いても差し支えない。

【0029】本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物には、さらに赤リン、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等の難燃助剤、オルベン、ベントン等の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系の消泡剤及び/又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような添加剤を配合できる。さらに必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、酸化チタン、カーボンブラック、染料等の公知慣用の着色剤を配合することができる。

【0030】本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、さらに各種塗布工程に応じて有機溶剤を用いて稀釈してもよい。有機溶剤としては、通常の溶剤、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類の他、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどを単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0031】次に、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を用いた多層プリント配線板の製造について説明する。まず、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を、内層導体回路を形成した絶縁基材上に、スクリーン印刷法、カーテンコート法、ロールコート法、スプレーコート法など公知の方法により塗布し、2段階硬化を経て絶縁樹脂層を形成する。コーティング法によっては一回のコーティングで所望の膜厚の塗膜が得られない場合があるが、その場合は複数回コーティングを行なう。複数回コーティングを行なう場合には、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物のみを用いて行なってもよく、あるいは下塗りに銅との密着性の良好な他の熱硬化性樹脂組成物をコーティングし、その後、最上層のコーティングに本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を用いるようにしてもよい。また、塗膜の2段階硬化は、シラノール縮合反応のための加熱処理を、80～120℃で5～60分間行ない、さらに、エポキシ樹脂の硬化反応のための加熱処理を130～200℃で15～30分間行なう。

【0032】このようにして内層回路基板上に形成された熱硬化性エポキシ樹脂組成物の絶縁樹脂層の所定の位置に、スルーホール及びバイアホール部をドリル又はレーザーで穴開けを行なう。次いで、絶縁樹脂層表面を粗化剤により処理し、微細な凹凸を形成する。この際、必要に応じて粗化処理前に、接着性を安定させるためバフによる物理研磨を行なってもよい。表面の粗化処理は、絶縁樹脂層が形成された基板を酸化剤等の溶液中に浸漬するか、酸化剤等の溶液をスプレーするなどの手段によって実施することができる。粗化処理剤の具体例としては、重クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾン、過酸化水素/硫酸、硝酸等の酸化剤、N-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、メトキシプロパノール等の有機溶剤、また苛性ソーダ、苛性カリ等のアルカリ性水溶液、硫酸、塩酸などの酸性水溶液、又は各種プラズマ処理などを用いることができる。またこれらの処理は併用して用いてもよい。

【0033】次いで、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式めっき、又は無電解めっき・電解めっき等の湿式めっきにより導体層を形成する。この時、絶縁樹脂層上に、導体層とは逆パターンめっきレジストを形成し、無電解めっきのみで導体層を形成してもよい。このように導体層が形成された後、アニール処理することにより、熱硬化性樹脂の硬化が進行し、導体

11

層のピール強度をさらに向上させることもできる。次に、導体層上にドライフルム・めっきレジストを必要に応じて形成し、エッチングで必要な導体パターンを形成する。さらに、必要に応じてこれらの工程を数回繰り返すことにより、所望の層数の多層プリント配線板を得ることができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」とは、特に断りのない限り質量部を意味する。

【0035】実施例1

固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量475g/e q、ビスフェノールA繰り返し単位2.2）及び液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190g/e q、ビスフェノールA繰り返し単位0.1）の混合物（エポキシ当量241g/e q）1部に対し、ポリ（メチルトリメトキシシラン）（1分子当たりのケイ素原子の平均個数5.5）を0.254部（シリカ換算質量）の割合で無溶剤下で反応させて得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（荒川化学工業（株）製、HBEP-28、エポキシ当量280g/e q）100部に、イミダゾール系エポキシ樹脂硬化剤（四国化成工業（株）製、2MZ-A）5部、オクチル酸錫3部及びシリカ（平均粒子径5μm）10部を配合し、予備混合後、3本ロールミルで混練りし、熱硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。

【0036】実施例2

実施例1において、イミダゾール系エポキシ樹脂硬化剤の配合部数を2部に代え、さらにジシアンジアミドを5部配合した以外は実施例1と同様の組成及び方法で熱硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。

【0037】実施例3

アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂を、固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量475g/e q、ビスフェノールA繰り返し単位2.2）及び液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190g/e q、ビスフェノールA繰り返し単位0.1）の混合物（エポキシ当量260g/e q）1部に対し、ポリ（メチルトリメトキシシラン）（1分子当たりの平均ケイ素原子含有量5.5）を0.329部（シリカ換算質量）の割合で無溶剤下で反応させて得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（荒川化学工業（株）製、HBEP-29、エポキシ当量311g/e q）に代えた以外は、実施例1と同様の組成及び方法で熱硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。

【0038】実施例4

実施例3において、イミダゾール系エポキシ樹脂硬化剤の配合部数を2部に代え、さらにジシアンジアミドを5

12

部配合した以外は実施例3と同様の組成及び方法で熱硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。

【0039】比較例1

実施例2において、オクチル酸錫を配合しなかった以外は実施例2と同様の組成及び方法で熱硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。

【0040】比較例2

実施例2において、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂に代えて、ビスフェノールA型エポキシ樹脂100部（ジャパンエポキシレジン（株）製、エビコート828の70部とエビコート1001の30部）に代え、またオクチル酸錫を配合しなかった以外は実施例2と同様の組成及び方法で熱硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。

【0041】比較例3

実施例2において、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂に代えて、ビスフェノールA型エポキシ樹脂100部（ジャパンエポキシレジン（株）製、エビコート828の70部とエビコート1001の30部）及びゴム変性エポキシ樹脂（出光石油化学（株）製、Poly bd R-45EP1）20部に代え、またオクチル酸錫を配合しなかった以外は実施例2と同様の組成及び方法で熱硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。

【0042】比較例4

実施例1において、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂に代えて、ビスフェノールA型エポキシ樹脂100部（ジャパンエポキシレジン（株）製、エビコート828の70部とエビコート1001の30部）に代え、またオクチル酸錫を配合しなかった以外は実施例1と同様の組成及び方法で熱硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。

【0043】前記実施例1～4及び比較例1～4の各熱硬化性エポキシ樹脂組成物について、以下の性能評価を行なった。

動的貯蔵弾性率（DMS）：実施例1～4及び比較例1～4の各熱硬化性エポキシ樹脂組成物を、フッ素樹脂コーティングされた基板に印刷し、110℃で30分及び150℃で60分間熱硬化させ、フィルム状の硬化物（膜厚約0.1mm）を得た。得られた硬化物を30×5mmにカットし、粘弾性測定機（セイコーインスツルメンツ社製EXTAR6000）を用いて動的貯蔵弾性率を測定した（測定条件：引張変形、周波数1-10Hz、温度範囲0-250℃、温度上昇5℃/分）。

【0044】電気絶縁性：IPCで定められているプリント回路基板（厚さ1.6mm）のBパターンを用い、実施例1～4及び比較例1～4の各熱硬化性エポキシ樹脂組成物をスクリーン印刷法で印刷し、熱風循環式乾燥炉にて110℃×30分+150℃×60分間熱硬化させた。得られた硬化膜の電気絶縁性を以下の基準にて評価した。

13

加湿条件：温度85℃、湿度85%RH、印加電圧100V、1000時間。

測定条件：測定時間60秒、印加電圧500V。

○：加湿後の絶縁抵抗値 $10^8\Omega$ 以上

×：加湿後の絶縁抵抗値 $10^8\Omega$ 未満

【0045】ピール強度

予め水洗・スクラブ研磨・乾燥したプリント回路基板（厚さ1.6mm）上に実施例1～4及び比較例1～4の各熱硬化性エポキシ樹脂組成物をスクリーン印刷法で印刷し、熱風循環式乾燥炉にて $110^\circ\text{C}\times 30\text{分}+150^\circ\text{C}\times 60\text{分}$ 間熱硬化（乾燥膜厚 $20\mu\text{m}$ ）させて評価基板を作製した。形成された絶縁樹脂層のプリント回路基板の導体パターンとの密着強度（ピール強度）を、JIS C-6481に記載の試験方法に準じて測定した。なお、ピール強度が $10\text{N}/\text{cm}$ 未満のものは×で表示した。

【0046】はんだ耐熱性：JIS C-6481に記載の試験方法に準じて、前記評価基板の絶縁樹脂層にロ

14

ジン系フラックスを塗布し、 230°C のはんだ槽に10秒間浸漬する操作を3回繰り返す。絶縁樹脂層の状態を以下の基準で評価した。

○：絶縁樹脂層にふくれ、剥がれ、変色がないもの

△：絶縁樹脂層に若干ふくれ、剥がれ、変色があるもの

×：絶縁樹脂層にふくれ、剥がれ、変色があるもの

【0047】クラック耐性：気槽式熱衝撃試験機を用い、前記評価基板に対し、 -65°C で15分間保持と 125°C で15分間保持のサイクルを1,000サイクル繰り返す熱衝撃試験を行ない、光学顕微鏡により絶縁樹脂層におけるクラック発生の有無を確認し、以下の基準で評価した。

○：クラックが発生しないもの

△：500～1000サイクルでクラックが生じたもの

×：500サイクル未満でクラックが生じたもの

【0048】得られた結果を、組成と共に下記表1に示す。

【表1】

組 成 (質量部)	実施例 No.				比較例 No.			
	1	2	3	4	1	2	3	4
(A) 成分								
HBP-28	100	100	—	—	100	—	—	—
HBP-29	—	—	100	100	—	—	—	—
エポコート828	—	—	—	—	—	70	70	70
エポコート1001	—	—	—	—	—	30	30	30
R-45EPI	—	—	—	—	—	—	20	—
2MZ-A	5	2	5	2	5	5	5	2
(B) 成分								
ジシアジアミド	—	5	—	5	—	—	—	5
(C) 成分								
オクチル酸塩	3	3	3	3	—	—	—	—
シリカ (5 μ m)	10	10	10	10	10	10	10	10
その他成分								
Tg (°C)	178	169	172	165	148	169	168	164
DMS 測定								
E' (30°C)	2.69 $\times 10^8$	2.33 $\times 10^8$	2.48 $\times 10^8$	2.52 $\times 10^8$	2.61 $\times 10^8$	2.73 $\times 10^8$	2.38 $\times 10^8$	3.48 $\times 10^8$
E' (230°C)	2.83 $\times 10^8$	2.12 $\times 10^8$	2.50 $\times 10^8$	2.31 $\times 10^8$	2.21 $\times 10^8$	1.08 $\times 10^8$	1.08 $\times 10^8$	5.69 $\times 10^8$
E' (30°C)/E' (230°C)	9.5	11.0	9.9	10.9	11.8	25.3	23.1	61.1
電気絶縁性	○	○	○	○	○	○	○	○
ピール強度 (N/cm)	>10	>10	>10	>10	>10	x	>10	x
はんだ耐熱性	○	○	○	○	△	△	△	○
クラック耐性	○	○	○	○	○	x	x	x

表1に示す結果から明かなように、各実施例の熱硬化性エポキシ樹脂組成物から形成された絶縁樹脂層は、全てガラス転移点が150°C以上であり、また貯蔵弾性率の比E' (室温20°C)/E' (230°C)が11.0以下であり、ピール強度は10N/cmを超えて充分な密着強度を示し、はんだ耐熱性や冷熱サイクル時のクラック耐性に優れていた。これに対し、シラノール縮合促進剤を配合しなかった各比較例の熱硬化性エポキシ樹脂組成物から形成された絶縁樹脂層は、貯蔵弾性率の比E' (室温20°C)/E' (230°C)とガラス転移点Tgが共に優れたものではなく、しかも、ピール強度や、はんだ耐熱性、冷熱サイクル時のクラック耐性に劣っていた。

【0049】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る熱硬化性エ

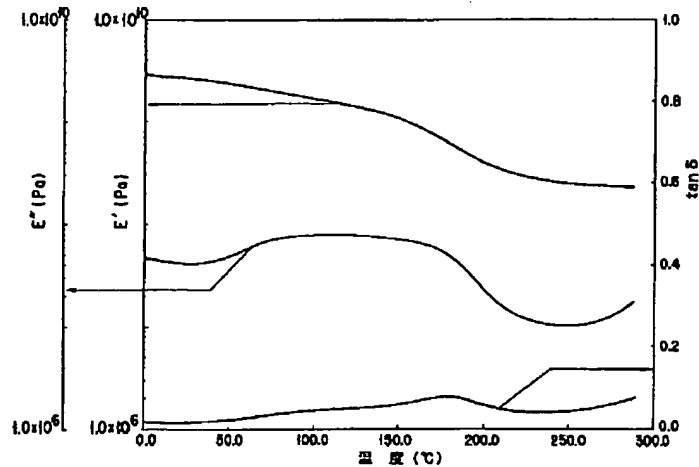
* ポキシ樹脂組成物は、シラノール縮合反応 (約80~120°C) とエポキシ硬化反応 (約130~180°C) の2段階熱硬化反応が生起するように構成されているため、ガラス転移点が高く、かつ貯蔵弾性率の温度変化が小さく、冷熱サイクル時のクラック耐性に優れ、また、はんだ耐熱性や導体層との密着強度に優れた硬化物が得られる。また、本発明に係る熱硬化性エポキシ樹脂組成物は無溶剤下に製造することができるため、衛生上好ましく、また、溶剤残存による発泡等の問題が生じるおそれがない。さらに、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を用いて絶縁樹脂層を形成したビルドアップ多層プリント配線板は、耐熱性、クラック耐性、電気絶縁性、絶縁層と導体層の密着強度に優れており、また、良好なピール強度、はんだ耐熱性を有するため、従来の多層プリント配線板では困難であった細線パターンの製造に極

めて好適である。

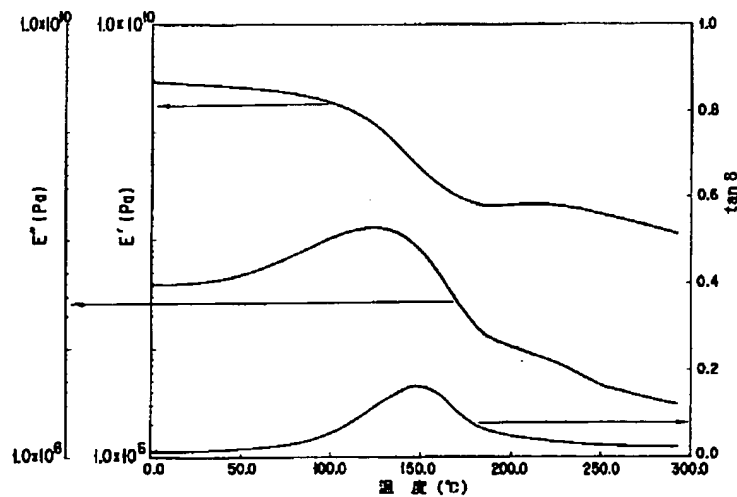
【図面の簡単な説明】

【図1】(A) アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂、(B) エポキシ樹脂硬化剤、及び(C) シラノール縮合促進剤を含有する熱硬化性エポキシ樹脂組成物の一例の硬化フィルムの動的貯蔵弾性率測定試験結果を示す

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 正人

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

Fターム(参考) 4J036 CD16 DA01 FA10 GA28 JA08

5E346 AA12 CC09 DD03 EE39 HH11

HH18